

2185-0613P
10/053,680
January 24, 2002
Hiroshi Souda et al.
Birch, Stewart,
Kolisch & Birch
703-200-8000

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2001年 1月24日

出願番号

Application Number:

特願2001-016106

出願人

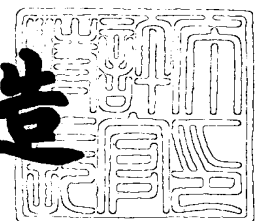
Applicant(s):

住友化学工業株式会社

2001年11月 9日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3099312

【書類名】 特許願

【整理番号】 P152448

【提出日】 平成13年 1月24日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C07C 69/747

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府高槻市塚原 2 丁目 1 0 番 1 号 住友化学工業株式
 会社内

 【氏名】 惣田 宏

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府高槻市塚原 2 丁目 1 0 番 1 号 住友化学工業株式
 会社内

 【氏名】 岩倉 和憲

【特許出願人】

 【識別番号】 000002093

 【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100093285

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 久保山 隆

 【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

 【識別番号】 100094477

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 神野 直美

 【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

 【識別番号】 100113000

 【弁理士】

【氏名又は名称】 中山 亨

【電話番号】 06-6220-3405

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9903380

【プルーフの要否】 要

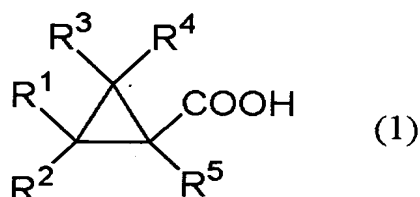
【書類名】 明細書

【発明の名称】 シクロプロパンカルボン酸エステル類の製造法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式 (1)



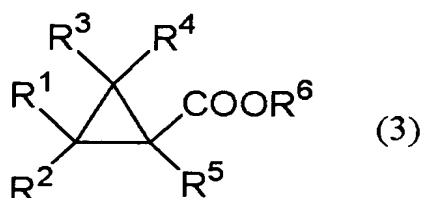
(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルケニル基、置換されていてもよいアルキニル基、置換されていてもよいアラルキル基または置換されていてもよいアリール基を示す。)

で示されるシクロプロパンカルボン酸類と一般式 (2)



(式中、 R^6 は、ハロゲン原子、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基もしくは複素環基で置換されていてもよいアルキル基；フェノキシ基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン原子もしくはアルコキシ基で置換されていてもよいアラルキル基；または、アルキル基、アルコキシ基もしくはハロゲン原子で置換されていてもよいアリール基を示す。)

で示されるモノヒドロキシ化合物とを周期表 4 族元素化合物存在下に反応させることを特徴とする一般式 (3)



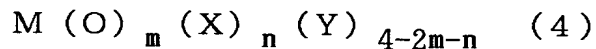
(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は前記と同じ意味を示す。)
で示されるシクロプロパンカルボン酸エステル類の製造法。

【請求項 2】

周期表 4 族元素化合物がルイス酸性化合物である請求項 1 記載の製造法。

【請求項 3】

周期表 4 族元素化合物が一般式 (4)



(式中、X、Yはそれぞれ独立してハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、シクロペンタジエニル基、アミノ基または NO_3 を示し、Mは周期表 4 族元素を示し、mは 0 または 1 を示し、nは 0、1 または 2 を示す。)

で示される化合物である請求項 1 記載の製造法。

【請求項 4】

周期表 4 族元素化合物がハフニウム化合物もしくはチタン化合物である請求項 1 記載の製造法。

【請求項 5】

周期表 4 族元素化合物がハフニウムもしくはチタンのハロゲン化物、ハフニウムもしくはチタンのアルコキシドまたはハフニウムもしくはチタンのアミド化合物である請求項 1 記載の製造法。

【請求項 6】

一般式 (1) で示されるシクロプロパンカルボン酸類が 2, 2-ジメチル-3-(2, 2-ジクロロビニル) シクロプロパンカルボン酸である請求項 1~5 のいずれかに記載の製造法。

【請求項 7】

一般式 (1) で示されるシクロプロパンカルボン酸類が 2, 2-ジメチル-3-(2-メチル-1-プロペニル) シクロプロパンカルボン酸である請求項 1~5 のいずれかに記載の製造法。

【請求項 8】

一般式 (2) で示されるモノヒドロキシ化合物が一級アルコール類である請求項 1~7 のいずれかに記載の製造法。

【請求項 9】

一般式 (2) で示されるモノヒドロキシ化合物がベンジルアルコール類である請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の製造法。

【請求項 10】

一般式 (2) で示されるモノヒドロキシ化合物が 3 - フェノキシベンジルアルコールである請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の製造法。

【請求項 11】

一般式 (2) で示されるモノヒドロキシ化合物がヒドロキシシクロペンテノン類である請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の製造法。

【請求項 12】

一般式 (2) で示されるモノヒドロキシ化合物が 4 - ヒドロキシ - 3 - メチル - 2 - (2 - プロペニル) - 2 - シクロペンテン - 1 - オンである請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の製造法。

【請求項 13】

一般式 (2) で示されるモノヒドロキシ化合物が 4 - ヒドロキシ - 3 - メチル - 2 - (2 - プロピニル) - 2 - シクロペンテン - 1 - オンである請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はシクロプロパンカルボン酸エステル類の製造法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

シクロプロパンカルボン酸類と各種アルコール類とのエステル化合物の一般的合成法としては、相当するシクロプロパンカルボン酸を酸塩化物に変換した後、相当するモノヒドロキシ化合物と反応させることにより所望するエステル化合物を得る方法がよく知られている。

しかしながらこの方法は工程が長く工業的製法としては、必ずしも十分なものとは言い難いものであった。

【 0 0 0 3 】

一方、シクロプロパンカルボン酸と相当するモノヒドロキシ化合物との脱水縮合反応により 1 工程でエステルを製造する方法も提案されている。脱水縮合反応は一般的には酸触媒存在下で実施され、特開平 9 - 1 8 8 6 4 9 号公報には硫酸を触媒とする製法、特開平 1 1 - 2 2 8 4 9 1 号公報には p-トルエンスルホン酸を触媒とする製法がそれぞれ報告されている。

しかしながら、このような強酸性の鉱酸や有機酸を用いる場合には副反応による着色が多く、反応に長時間要するため、工業的製法としては必ずしも十分なものとは言い難いものであった。

また、特開昭 6 0 - 6 4 9 4 5 号公報ではジシクロヘキシルカルボジイミドやジイソプロピルカルボジイミドを脱水剤として用いる製法が報告されている。

しかしながら、この製法では、用いる脱水剤が高価であって、その使用量もシクロプロパンカルボン酸に対して等量以上必要であり、工業的製法としては必ずしも十分なものとは言い難いものであった。

【 0 0 0 4 】

【発明が解決しようとする課題】

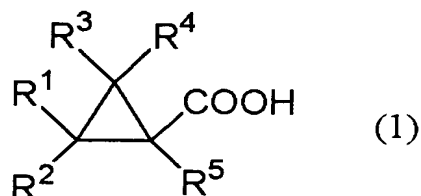
本発明は、周期表 4 族元素化合物の存在下に、シクロプロパンカルボン酸類と、モノヒドロキシ化合物との脱水縮合反応をおこなうことにより、目的とするシクロプロパンカルボン酸エステル類を、優れた収率で容易に得ることができる製造法を提供しようとするものである。

【 0 0 0 5 】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、本発明に至った。

すなわち本発明は、一般式 (1)



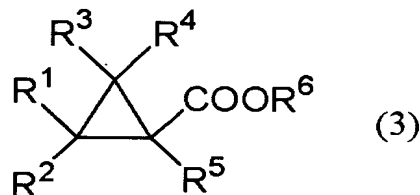
(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルケニル基、置換されていてもよいアルキニル基、置換されていてもよいアラルキル基または置換されていてもよいアリール基を示す。)

で示されるシクロプロパンカルボン酸類と一般式 (2)



(式中、 R^6 は、ハロゲン原子、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基もしくは複素環基で置換されていてもよいアルキル基；フェノキシ基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン原子もしくはアルコキシ基で置換されていてもよいアラルキル基；または、アルキル基、アルコキシ基もしくはハロゲン原子で置換されていてもよいアリール基を示す。)

で示されるモノヒドロキシ化合物とを周期表4族元素化合物存在下に反応させることを特徴とする一般式 (3)



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は前記と同じ意味を示す。)

で示されるシクロプロパンカルボン酸エステル類の製造法を提供するものである。

【0006】

【発明の実施の形態】

以下本発明を詳細に説明する。

本発明は、シクロプロパンカルボン酸エステル類 (3) を製造するにあたり、シクロプロパンカルボン酸類 (1) とモノヒドロキシ化合物 (2) を周期表4族元素化合物の存在下に反応させることを特徴とする。

【0007】

本発明において原料として用いられるシクロプロパンカルボン酸類は、一般式(1)で示されるものであるが、式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 は各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルケニル基、置換されていてもよいアルキニル基、置換されていてもよいアラルキル基、置換されていてもよいアリール基を示す。

【0008】

置換されていてもよいアルキル基としては、炭素数1～10のアルキル基が挙げられ、それらは直鎖、分岐鎖又は環状の何れであってもよく、例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル、*i*-プロピル、*n*-ブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、*n*-ペンチル、*n*-ヘキシル、シクロヘキシル、メンチル等を挙げることができる。これらアルキル基を置換する置換基としては、フッ素、塩素、臭素、沃素等のハロゲン原子；メトキシ、エトキシ、*n*-プロポキシ、*i*-プロポキシ、*n*-ブトキシ、*sec*-ブトキシ、*tert*-ブトキシ等のアルコキシ基；メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、*n*-プロポキシカルボニル、*i*-プロポキシカルボニル、*n*-ブトキシカルボニル、*sec*-ブトキシカルボニル、*tert*-ブトキシカルボニル等のアルコキシカルボニル基；メトキシイミノ、エトキシイミノ、*n*-プロポキシイミノ等のアルコキシイミノ基；メチルスルホニル、エチルスルホニル、*n*-プロピルスルホニル、*i*-プロピルスルホニル、*tert*-ブチルスルホニル等のアルキルスルホニル基；メチルスルホニルオキシ、エチルスルホニルオキシ、*n*-プロピルスルホニルオキシ、*i*-プロピルスルホニルオキシ、*tert*-ブチルスルホニルオキシ等のアルキルスルホニルオキシ基；ヒドロキシスルフィニル基等が挙げられる。

【0009】

置換されていてもよいアルケニル基としては、ビニル、1-メチルビニル、1-プロペニル、2-メチル-1-プロペニル、1-ブテニル、3-メチル-2-ブテニル、2,2-ジクロロビニル、2,2-ジブromoビニル、2-クロロ-2-フルオロビニル、2-クロロ-2-トリフルオロメチルビニル、2-ブromo-2-トリブromoメチルビニル等を例示することができる。また、置換されていてもよいアルキニル基としては、プロパルギル基等が挙げられる。

これらアルケニル基、アルキニル基を置換する置換基としては、フッ素、塩素、

臭素、沃素等のハロゲン原子；フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル等のアリアル基；メトキシ、エトキシ、*n*-プロポキシ、*i*-プロポキシ、*n*-ブトキシ、*sec*-ブトキシ、*tert*-ブトキシ等のアルコキシ基；メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、*n*-プロポキシカルボニル、*i*-プロポキシカルボニル、*n*-ブトキシカルボニル、*sec*-ブトキシカルボニル、*tert*-ブトキシカルボニル等のアルコキシカルボニル基；メトキシイミノ、エトキシイミノ、*n*-プロポキシイミノ等のアルコキシイミノ基；メチルスルホニル、エチルスルホニル、*n*-プロピルスルホニル、*i*-プロピルスルホニル、*tert*-ブチルスルホニル等のアルキルスルホニル基；メチルスルホニルオキシ、エチルスルホニルオキシ、*n*-プロピルスルホニルオキシ、*i*-プロピルスルホニルオキシ、*tert*-ブチルスルホニルオキシ等のアルキルスルホニルオキシ基等が挙げられる。

【 0 0 1 0 】

置換されていてもよいアラルキル基としてはベンジル、ジフェニルメチル、フェニルエチル、ナフチルメチル、ナフチルエチル等が挙げられる。

【 0 0 1 1 】

これらアラルキル基を置換する置換基としては、フッ素、塩素、臭素、沃素等のハロゲン原子；メチル、エチル、*n*-プロピル、*i*-プロピル、*n*-ブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、*n*-ペンチル、*n*-ヘキシル、シクロヘキシル等のアルキル基；メトキシ、エトキシ、*n*-プロポキシ、*i*-プロポキシ、*n*-ブトキシ、*sec*-ブトキシ、*tert*-ブトキシ等のアルコキシ基；メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、*n*-プロポキシカルボニル、*i*-プロポキシカルボニル、*n*-ブトキシカルボニル、*sec*-ブトキシカルボニル、*tert*-ブトキシカルボニル等のアルコキシカルボニル基；メトキシイミノ、エトキシイミノ、*n*-プロポキシイミノ等のアルコキシイミノ基；メチルスルホニル、エチルスルホニル、*n*-プロピルスルホニル、*i*-プロピルスルホニル、*tert*-ブチルスルホニル等のアルキルスルホニル基；メチルスルホニルオキシ、エチルスルホニルオキシ、*n*-プロピルスルホニルオキシ、*i*-プロピルスルホニルオキシ、*tert*-ブチルスルホニルオキシ等のアルキルスルホニルオキシ基等が挙げられる。

【 0 0 1 2 】

置換されていてもよいアリール基としては、例えば、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル等が挙げられる。

【0013】

これらアリール基を置換する置換基としては、フッ素、塩素、臭素、沃素等のハロゲン原子；メチル、エチル、*n*-プロピル、*i*-プロピル、*n*-ブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、*n*-ペンチル、*n*-ヘキシル、シクロヘキシル等のアルキル基；メトキシ、エトキシ、*n*-プロポキシ、*i*-プロポキシ、*n*-ブトキシ、*sec*-ブトキシ、*tert*-ブトキシ等のアルコキシ基；メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、*n*-プロポキシカルボニル、*i*-プロポキシカルボニル、*n*-ブトキシカルボニル、*sec*-ブトキシカルボニル、*tert*-ブトキシカルボニル等のアルコキシカルボニル基；メチルスルホニル、エチルスルホニル、*n*-プロピルスルホニル、*i*-プロピルスルホニル、*tert*-ブチルスルホニル等のアルキルスルホニル基；メチルスルホニルオキシ、エチルスルホニルオキシ、*n*-プロピルスルホニルオキシ、*i*-プロピルスルホニルオキシ、*tert*-ブチルスルホニルオキシ等のアルキルスルホニルオキシ基等が挙げられる。

【0014】

原料となるシクロプロパンカルボン酸類（1）の具体的化合物としては、例えば、シクロプロパンカルボン酸、2-フルオロシクロプロパンカルボン酸、2,2-ジクロロシクロプロパンカルボン酸、2,2-ジメチル-3-(ジメトキシメチル)シクロプロパンカルボン酸、2,2,3,3-テトラメチルシクロプロパンカルボン酸、2,2-ジメチル-3-(1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸、2,2-ジメチル-3-(2-メチル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸、2,2-ジメチル-3-(3-メチル-2-ブテニル)シクロプロパンカルボン酸、2,2-ジメチル-3-(2,2-ジクロロビニル)シクロプロパンカルボン酸、2,2-ジメチル-3-(2,2,2-トリクロロエチル)シクロプロパンカルボン酸、2,2-ジメチル-3-(2-クロロ-2-フルオロビニル)シクロプロパンカルボン酸、2,2-ジメチル-3-(2-ブロモビニル)シクロプロパンカルボン酸、2,2-ジメチル-3-(2,2-ジブロモビニル)シクロプロパンカルボン酸、2,2-ジメチル-3-(1,2,2,2-テトラブロモエチル)シクロプロパンカルボン酸、2,2-ジメチル-3-(1,2-ジブロモ-2,2-ジクロロエチル)シクロプロパンカルボン酸、2,2-ジメチル-3-(2

-クロロ-3,3,3-トリフルオロ-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸、2,2-ジメチル-3-[3,3,3-トリフルオロ-2-(トリフルオロメチル)-1-プロペニル]シクロプロパンカルボン酸、2,2-ジメチル-3-(2-フェニル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸、2,2-ジメチル-3-(2-フェニルビニル)シクロプロパンカルボン酸、2,2-ジメチル-3-(2-メチル-3-フェニル-2-ブテニル)シクロプロパンカルボン酸、2,2-ジメチル-3-[(2,2-ジフルオロシクロプロピリデン)メチル]シクロプロパンカルボン酸、2,2-ジメチル-3-[2-(tert-ブトキシカルボニル)ビニル]シクロプロパンカルボン酸、2,2-ジメチル-3-[2-フルオロ-2-(メトキシカルボニル)ビニル]シクロプロパンカルボン酸、2,2-ジメチル-3-[2-フルオロ-2-(エトキシカルボニル)ビニル]シクロプロパンカルボン酸、2,2-ジメチル-3-[2-フルオロ-2-(tert-ブトキシカルボニル)ビニル]シクロプロパンカルボン酸、2,2-ジメチル-3-[2-{2,2,2-トリフルオロ-1-(トリフルオロメチル)エトキシカルボニル}ビニル]シクロプロパンカルボン酸、2,2-ジメチル-3-(2-アザ-2-メトキシビニル)シクロプロパンカルボン酸、2,2-ジメチル-3-(4-アザ-4-メトキシ-3-メチルブタ-1,3-ジエニル)シクロプロパンカルボン酸、2,2-ジメチル-3-[2-[(tert-ブチル)スルホニル]-2-(tert-ブトキシカルボニル)ビニル]シクロプロパンカルボン酸、2,2-ジメチル-3-[2,2,2-トリブロモ-1-(メチルスルホニルオキシ)エチル]シクロプロパンカルボン酸、2,2-ジメチル-3-[2,2-ジブロモ-2-(ヒドロキシルスルフィニル)-1-(メトキシ)エチル]シクロプロパンカルボン酸、2,2-ジメチル-3-[2,2,2-トリブロモ-1-(メチルスルホニルオキシ)エチル]シクロプロパンカルボン酸、2-メチル-2-エチル-3-(1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸、2,2-ジエチル-3-(2,2-ジクロロビニル)シクロプロパンカルボン酸、2-メチル-2-フェニル-3-(2-メチル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸等が挙げられる。

好ましくは、2,2-ジメチル-3-(2,2-ジクロロビニル)シクロプロパンカルボン酸、2,2-ジメチル-3-(2-メチル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸等が挙げられる。

【0015】

本発明に用いられるシクロプロパンカルボン酸類(1)は不斉炭素を有し、2種類以上の立体異性体が存在するが、本発明はそれらのいずれをも含むものである

。本発明において、シクロプロパンカルボン酸類（１）の立体構造はそのまま保持されて、カルボン酸由来部に同様の立体構造を有するシクロプロパンカルボン酸エステル類（３）が製造される。

【 0 0 1 6 】

本発明に用いられる一般式（２）で示されるモノヒドロキシ化合物としては、置換されていてもよいアルキルアルコール、アラルキルアルコール、アリアルアルコール等が挙げられる。

【 0 0 1 7 】

置換されていてもよいアルキルアルコールのアルキル基は、炭素数 1 ～ 1 0 のアルキル基が挙げられ、それらは直鎖、分岐鎖又は環状の何れであってもよく、二重結合または三重結合を有していてもよい。また、その置換基としては、例えば、フッ素、塩素、臭素、沃素等のハロゲン原子、フリル基、フェノキシフリル基、ベンジルフリル基、ジフルオロメチル基、プロパルギルフリル基、メチルイソオキサゾリル基、トリフルオロメチルチアゾリル基、トリフルオロメトキシチアゾリル基、プロピニルピロリル基、プロピニルジオキソイミダゾリジニル基、オキソ基、プロペニル基、プロピニル基、ジオキソテトラヒドロイソインドリル基、オキソチアゾリル基等が挙げられる。

【 0 0 1 8 】

置換されていてもよいアルキルアルコールの具体的化合物としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*sec*-ブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール、*n*-ペンチルアルコール、ネオペンチルアルコール、アミルアルコール、*n*-ヘキシルアルコール、*n*-オクチルアルコール、*n*-デシルアルコール、2-フリルメチルアルコール、3-フリルメチルアルコール、（5-フェノキシ-3-フリル）メチルアルコール、（5-ベンジル-3-フリル）メタン-1-オール、〔5-（ジフルオロメチル）-3-フリル〕メタン-1-オール、5-プロパルギルフルフリールアルコール、（5-メチルイソオキサゾル-3-イル）メタン-1-オール、1-{2-（トリフルオロメチル）-1,3-チアゾル-4-イル}プロプ-2-イン-1-オール、1-{2-（トリフルオロメトキシ）-1,3-チアゾル-4-イル}プロプ-2-イン-1-オール

、1-{1-プロプ-2-イニル-5-(トリフルオロメチル)ピロル-3-イル}プロプ-2-イン-1-オール、(1-プロプ-2-イニルピロル-3-イル)メタン-1-オール、3-(ヒドロキシメチル)-1-プロピニル-イミダゾリジン-2,4-ジオン、4-ヒドロキシ-3-メチル-2-(2-プロペニル)-2-シクロペンテン-1-オン、4-ヒドロキシ-3-メチル-2-(2-プロピニル)-2-シクロペンテン-1-オン、2-(ヒドロキシメチル)-4,5,6,7-テトラヒドロイソインドール-1,3-ジオン、{1-(2-プロピニル)ピロール-3-イル}メタン-1-オール、5-(ヒドロキシメチル)-4-メチル-(2-プロピニル)-1,3-チアゾリン-2-オン、4-メチルヘプト-4-エン-1-イン-3-オール、クロロメチルアルコール、ジクロロメチルアルコール、トリクロロメチルアルコール、ブロモメチルアルコール、ジブロモメチルアルコール、トリブロモメチルアルコール、フルオロメチルアルコール、ジフルオロメチルアルコール、トリフルオロメチルアルコール、フルオロエチルアルコール、ジフルオロエチルアルコール、トリフルオロエチルアルコール、テトラフルオロエチルアルコール、ペンタフルオロエチルアルコール、3,3-ジブロモ-2-プロペン-1-オール、パーフルオロプロピルアルコール、ヘキサフルオロイソプロピルアルコール、パーフルオロブチルアルコール、パーフルオロペンチルアルコール、パーフルオロヘキシルアルコール、パーフルオロオクチルアルコール、パーフルオロデシルアルコール、{1-(2-プロピニル)-5-(トリフルオロメチル)-4-ピラゾリル}メタン-1-オール、1-{1-(2-プロピニル)-5-(トリフルオロメチル)ピロール-3-イル}プロプ-2-イン-1-オール、1-{2-(トリフルオロメチル)-1,3-チアゾール-4-イル}プロプ-2-イン-1-オール、1-{2-(トリフルオロメトキシ)-1,3-チアゾール-4-イル}プロプ-2-イン-1-オール、4-フルオロヘプト-4-エン-1-イン-3-オールなどが挙げられる。

【0019】

置換されていてもよいアラルキルアルコールのアラルキルとしては、例えば、ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピル、ナフチルメチル、ナフチルエチル、アントラセニルメチル、インドリルメチル等が挙げられる。

その置換基としては、アルキル基、ハロゲン原子、アルコキシアルキル基、ハロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、ハロアルコキシ基、ハロアルキルアセチルオキシ基、フェノキシ基、フェニル基、シアノ基、ハロフェノキシ基、アミノ基、ピリジル基、チエニル基等が挙げられる。

【0020】

置換されていてもよいアラルキルアルコールの具体例としては例えば、ベンジルアルコール、2-メチル-3-フェニルベンジルアルコール、2,3,5,6-テトラフルオロベンジルアルコール、2,3,5,6-テトラフルオロ-4-メチルベンジルアルコール、2,3,5,6-テトラフルオロ-4-メトキシベンジルアルコール、2,3,5,6-テトラフルオロ-4-(メトキシメチル)ベンジルアルコール、2,3,5,6-テトラフルオロ-4-ブロパルギルベンジルアルコール、2,3,5,6-テトラフルオロ-4-(ジフルオロメチル)ベンジルアルコール、2,3,5,6-テトラフルオロ-4-(ジフルオロメトキシ)ベンジルアルコール、2,3,5,6-テトラフルオロ-4-(2,2,2-トリフルオロアセチルオキシ)メチルベンジルアルコール、4-(トリフルオロメチル)ベンジルアルコール、2,3,4,5-テトラフルオロ-6-メチルベンジルアルコール、3-フェニルベンジルアルコール、2,6-ジクロロベンジルアルコール、3-フェノキシベンジルアルコール、2-ヒドロキシ-2-(3-フェノキシフェニル)エタンニトリル、2-ヒドロキシ-2-{4-(メトキシメチル)フェニル}エタンニトリル、2-{3-(4-クロロフェノキシ)フェニル}-2-ヒドロキシエタンニトリル、2-(4-アミノ-2,3,5,6-テトラフルオロフェニル)-2-ヒドロキシエタンニトリル、2-(4-フルオロ-3-フェノキシフェニル)-2-ヒドロキシエタンニトリル、(2-メチルフェニル)メチルアルコール、(3-メチルフェニル)メチルアルコール、(4-メチルフェニル)メチルアルコール、(2,3-ジメチルフェニル)メチルアルコール、(2,4-ジメチルフェニル)メチルアルコール、(2,5-ジメチルフェニル)メチルアルコール、(2,6-ジメチルフェニル)メチルアルコール、(3,4-ジメチルフェニル)メチルアルコール、(2,3,4-トリメチルフェニル)メチルアルコール、(2,3,5-トリメチルフェニル)メチルアルコール、(2,3,6-トリメチルフェニル)メチルアルコール、(3,4,5-トリメチルフェニル)メチルアルコール、(2,4,6-トリメチルフェニル)メ

チルアルコール、(2, 3, 4, 5-テトラメチルフェニル)メチルアルコール、
 (2, 3, 4, 6-テトラメチルフェニル)メチルアルコール、(2, 3, 5,
 6-テトラメチルフェニル)メチルアルコール、(ペンタメチルフェニル)メ
 チルアルコール、(エチルフェニル)メチルアルコール、(n-プロピルフェニ
 ル)メチルアルコール、(イソプロピルフェニル)メチルアルコール、(n-ブ
 チルフェニル)メチルアルコール、(sec-ブチルフェニル)メチルアルコー
 ル、(tert-ブチルフェニル)メチルアルコール、(n-ペンチルフェニル
)メチルアルコール、(ネオペンチルフェニル)メチルアルコール、(n-ヘキ
 シルフェニル)メチルアルコール、(n-オクチルフェニル)メチルアルコール
 、(n-デシルフェニル)メチルアルコール、(n-ドデシルフェニル)メチル
 アルコール、(n-テトラデシルフェニル)メチルアルコール、ナフチルメチル
 アルコール、アントラセニルメチルアルコール、1-フェニルエチルアルコール
 、1-(1-ナフチル)エチルアルコール、1-(2-ナフチル)エチルアルコ
 ール、4-プロプ-2-イニルフェニル)メタン-1-オール、3-プロプ-2
 -イニルフェニル)メタン-1-オール、(1-プロプ-2-イニル-2-メチ
 ルインドル-3-イル)メタン-1-オール、{1-プロプ-2-イニル-2-(
 トリフルオロメチル)インドル-3-イル}メタン-1-オール、4-プロプ-2-エ
 ニルインダン-1-オール、4-フェニルインダン-2-オール、4-(2-チエニル)インダ
 ン-2-オール、(2,3,6-トリフルオロ-4-ピリジル)メタン-1-オールおよび前記ハ
 ロアラルキルアルコールにおいてハロゲン原子をメトキシ、エトキシ、n-プロ
 ポキシ、イソプロポキシ、n-ブトキシ、sec-ブトキシ、tert-ブトキ
 シなどに任意に変更したアルコキシアラルキルアルコール、およびシアノアラ
 ルキルアルコール、ニトロアラルキルアルコール等が挙げられる。

【0021】

置換されていてもよいアリアルアルコールとしては例えば、フェノール、1-
 ナフトール、2-ナフトール、4-プロプ-2-イニルフェノール、3-プロプ
 -2-イニルフェノール、4-ヒドロキシアセトフェノン、4-ヒドロキシベン
 ズアルデヒド及びこれらの芳香環がアルキル基、アルコキシ基もしくはハロゲン
 原子等で置換されたものが挙げられる。

【0022】

モノヒドロキシ化合物(2)の好ましいものとして、一級アルコール類、ベンジルアルコール類、ヒドロキシシクロペンテノン類が挙げられ、より好ましくは、3-フェノキシベンジルアルコール、4-ヒドロキシ-3-メチル-2-(2-プロペニル)-2-シクロペンテン-1-オン、4-ヒドロキシ-3-メチル-2-(2-プロピニル)-2-シクロペンテン-1-オンが挙げられる。

【0023】

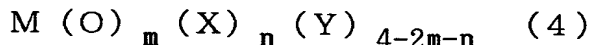
本発明に用いられるモノヒドロキシ化合物(2)は不斉炭素を有する場合があります、2種類以上の立体異性体が存在する場合がありますが、本発明はそれらのいずれをも含むものである。本発明において、モノヒドロキシ化合物(2)の立体構造はそのまま保持されて、アルコール由来部に同様の立体構造を有するシクロプロパンカルボン酸エステル類(3)が製造される。

【0024】

かかるモノヒドロキシ化合物(2)の使用量はシクロプロパンカルボン酸類(1)に対し通常、1当量以上であり、必要に応じ過剰に用いてもよく、溶媒として使用することもできる。また、原料回収の容易さ、価格などを考慮し、モノヒドロキシ化合物(2)の使用量をシクロプロパンカルボン酸類(1)に対し1当量未満にしてもよい。一般に反応終了後、未反応の原料は、例えば蒸留、抽出、分液等の操作により回収することもできる。

【0025】

本発明で触媒として用いる周期表4族元素化合物としては、ルイス酸性化合物が挙げられ、より好ましくは、一般式(4)



(式中、X、Yはそれぞれ独立してハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、シクロペンタジエニル基、アミノ基またはNO₂を示し、Mは周期表4族元素を示し、mは0または1を示し、nは0、1または2を示す。)

で示される化合物が挙げられる。

周期表4族元素化合物の具体例としては、例えば、四弗化チタン、四塩化チタン、四臭化チタン、四沃化チタン、酢酸チタン、チタン アセチルアセトナート、

チタン エトキシド、チタン i-プロポキシド、チタン n-ブトキシド、チタン t-ブトキシド、硝酸チタン、オキシ硝酸チタン、オキシ塩化チタン、テトラキス（ジメチルアミノ）チタン、テトラキス（ジエチルアミノ）チタン、チタノセン ジクロライド、チタノセン ジメトキシド、デカメチルチタノセン ジクロライド、四弗化ハフニウム、四塩化ハフニウム、四臭化ハフニウム、四沃化ハフニウム、酢酸ハフニウム、ハフニウム アセチルアセトナート、ハフニウム エトキシド、ハフニウム i-プロポキシド、ハフニウム n-ブトキシド、ハフニウム t-ブトキシド、硝酸ハフニウム、オキシ硝酸ハフニウム、オキシ塩化ハフニウム、テトラキス（ジメチルアミノ）ハフニウム、テトラキス（ジエチルアミノ）ハフニウム、ハフノセン ジクロライド、ハフノセン ジメトキシド、デカメチルハフノセン ジクロライド等が挙げられ、好ましくは、四塩化チタン、チタン i-プロポキシド、チタノセン ジクロライド、四塩化ハフニウム、ハフニウム t-ブトキシド、ハフノセン ジクロライド等が挙げられる。

【0026】

周期表4族元素化合物は、市販の無水物あるいは水和物をそのまま使用することができる。また、テトラヒドロフランやテトラメチルエチレンジアミンなどの配位性を有する化合物との錯体を用いることもできる。

【0027】

周期表4族元素化合物の使用量は特に制限されないが、通常、シクロプロパンカルボン酸類（1）に対し0.001～200モル%程度であり、好ましくは0.1～20モル%程度の範囲であり、さらに好ましくは0.1～10モル%程度の範囲である。

【0028】

シクロプロパンカルボン酸類（1）とモノヒドロキシ化合物（2）を周期表4族元素化合物の存在下反応させるにあたっては、通常、アルゴン、窒素等不活性ガスの雰囲気下で実施される。反応は常圧、加圧及び減圧下、何れでも実施することができる。好ましくは常圧もしくは減圧下に反応を実施する。また、脱水縮合反応の副生物である水を反応系外に連続的に蒸留等の方法により除去しながら行うことが好ましい。

【0029】

反応は無溶媒もしくは溶媒中で実施することができる。用いられる溶媒としては、ジクロロメタン、クロロホルム、1, 2-ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素類、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナンのような脂肪族炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン等の芳香族炭化水素類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランのようなエーテル溶媒等が挙げられる。

また水と共沸する溶媒を加えることにより、副生物である水のみを連続的に除去することもできる。

【0030】

反応温度は特に限定されないが、好ましくは20～200℃程度の範囲である。

【0031】

かかる反応で生成したシクロプロパンカルボン酸エステル類(3)は水もしくは酸性水で洗浄等を行うことにより触媒を除去することができ、必要に応じて蒸留、再結晶、カラムクロマトグラフィー等の通常の操作を行うことにより、反応混合物から容易に分離することができる。

【0032】

【発明の効果】

本発明によれば、カルボン酸類(1)とモノヒドロキシ化合物(2)とを、周期表4族元素化合物の存在下反応させることにより、目的とするシクロプロパンカルボン酸エステル類(3)を優れた収率および選択率で容易に得ることができ、その工業的製法として有利である。

【0033】

【実施例】

以下の実施例により本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0034】

実施例1

10mlの試験管型反応器に0.43gの2, 2-ジメチル-3-(2-メチル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸と0.50gの3-フェノキシベンジルアルコール、8.0mgの四塩化ハフニウム、5mlのキシレンを仕込ん

だ。この反応器に冷却管付きのDean-Starkトラップを装着し、反応中に副生してくる水をトラップ中に分液除去しながら145℃にて8時間攪拌還流した。この反応混合物をガスクロマトグラフィーで分析したところ、(3-フェノキシフェニル)メチル 2, 2-ジメチル-3-(2-メチル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボキシレートの収率は、原料アルコールに対し86% (選択率94%) であった。

【0035】

実施例 2

実施例 1 において、8.0 mg の四塩化ハフニウムに代えて11.6 mg の四塩化ハフニウム・2テトラヒドロフラン錯体を仕込む以外は実施例 1 に準じて反応をおこなった。

この反応混合物をガスクロマトグラフィーで分析したところ、(3-フェノキシフェニル)メチル 2, 2-ジメチル-3-(2-メチル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボキシレートの収率は、原料アルコールに対し97% (選択率98%) であった。

【0036】

実施例 3

実施例 1 において、8.0 mg の四塩化ハフニウムに代えて12.0 mg の四塩化ハフニウム・2ピリジン錯体を仕込む以外は実施例 1 に準じて反応をおこなった。

この反応混合物をガスクロマトグラフィーで分析したところ、(3-フェノキシフェニル)メチル 2, 2-ジメチル-3-(2-メチル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボキシレートの収率は、原料アルコールに対し96% (選択率98%) であった。

【0037】

実施例 4

実施例 1 において、8.0 mg の四塩化ハフニウムに代えて12.5 mg の四臭化ハフニウムを仕込む以外は実施例 1 に準じて反応をおこなった。

この反応混合物をガスクロマトグラフィーで分析したところ、(3-フェノキシ

フェニル) メチル 2, 2-ジメチル-3-(2-メチル-1-プロペニル) シクロプロパンカルボキシレートの収率は、原料アルコールに対し 87% (選択率 93%) であった。

【0038】

実施例 5

実施例 1 において、8.0 mg の四塩化ハフニウムに代えて 10.5 mg のペンタメチルシクロペンタジエニルハフニウム トリクロライドを仕込む以外は実施例 1 に準じて反応をおこなった。

この反応混合物をガスクロマトグラフィーで分析したところ、(3-フェノキシフェニル) メチル 2, 2-ジメチル-3-(2-メチル-1-プロペニル) シクロプロパンカルボキシレートの収率は、原料アルコールに対し 90% (選択率 94%) であった。

【0039】

実施例 6

実施例 1 において、8.0 mg の四塩化ハフニウムに代えて 8.9 mg のテトラキス(ジメチルアミノ)ハフニウムを仕込む以外は実施例 1 に準じて反応をおこなった。

この反応混合物をガスクロマトグラフィーで分析したところ、(3-フェノキシフェニル) メチル 2, 2-ジメチル-3-(2-メチル-1-プロペニル) シクロプロパンカルボキシレートの収率は、原料アルコールに対し 93% (選択率 99%) であった。

【0040】

比較例 1

実施例 1 において、8.0 mg の四塩化ハフニウムに代えて 12.5 mg の濃硫酸を仕込む以外は実施例 1 に準じて反応をおこなった。

この反応混合物をガスクロマトグラフィーで分析したところ、(3-フェノキシフェニル) メチル 2, 2-ジメチル-3-(2-メチル-1-プロペニル) シクロプロパンカルボキシレートの収率は、原料アルコールに対し 81% (選択率 87%) であった。

【0041】

比較例 2

実施例 1 において、8.0 mg の四塩化ハフニウムに代えて 23.7 mg の p-トルエンスルホン酸を仕込む以外は実施例 1 に準じて反応をおこなった。

この反応混合物をガスクロマトグラフィーで分析したところ、(3-フェノキシフェニル)メチル 2, 2-ジメチル-3-(2-メチル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボキシレートの収率は、原料アルコールに対し 61% (選択率 93%) であった。

【0042】

実施例 7

10 ml の試験管型反応器に 0.43 g の 2, 2-ジメチル-3-(2-メチル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸と 0.38 g の 4-ヒドロキシ-3-メチル-2-(2-プロペニル)-2-シクロペンテン-1-オン、58.1 mg の四塩化ハフニウム・2テトラヒドロフラン錯体、5 ml のキシレンを仕込んだ。この反応器に冷却管付きの Dean-Stark トラップを装着し、反応中に副生してくる水をトラップ中に分液除去しながら 145℃ にて 8 時間攪拌還流した。この反応混合物をガスクロマトグラフィーで分析したところ、3-(2-プロペニル)-2-メチル-4-オキソ-2-シクロペンテニル 2, 2-ジメチル-3-(2-メチル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボキシレートの収率は、原料アルコールに対し 65% (選択率 84%) であった。

【0043】

実施例 8

実施例 7 において、58.1 mg の四塩化ハフニウム・2テトラヒドロフラン錯体に代えて 62.1 mg の四塩化ハフニウム・2ジオキサン錯体を仕込む以外は実施例 6 に準じて反応をおこなった。

この反応混合物をガスクロマトグラフィーで分析したところ、3-(2-プロペニル)-2-メチル-4-オキソ-2-シクロペンテニル 2, 2-ジメチル-3-(2-メチル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボキシレートの収率は、原料アルコールに対し 59% (選択率 80%) であった。

【 0 0 4 4 】

実施例 9

1 0 m l の試験管型反応器に 0 . 4 3 g の 2 , 2 - ジメチル - 3 - (2 - メチル - 1 - プロペニル) シクロプロパンカルボン酸と 0 . 3 8 g の 4 - ヒドロキシ - 3 - メチル - 2 - (2 - プロピニル) - 2 - シクロペンテン - 1 - オン、 5 8 . 1 m g の四塩化ハフニウム・2 テトラヒドロフラン錯体、 5 m l のキシレンを仕込んだ。この反応器に冷却管付きの Dean - Stark トラップを装着し、反応中に副生してくる水をトラップ中に分液除去しながら 1 4 5 ° C にて 8 時間攪拌還流した。この反応混合物をガスクロマトグラフィーで分析したところ、 3 - (2 - プロピニル) - 2 - メチル - 4 - オキソ - 2 - シクロペンテニル 2 , 2 - ジメチル - 3 - (2 - メチル - 1 - プロペニル) シクロプロパンカルボキシレートの収率は、原料アルコールに対し 6 1 % (選択率 7 9 %) であった。

【 0 0 4 5 】

実施例 1 0

実施例 9 において、 5 8 . 1 m g の四塩化ハフニウム・2 テトラヒドロフラン錯体に代えて 6 2 . 1 m g の四塩化ハフニウム・2 ジオキサン錯体を仕込む以外は実施例 6 に準じて反応をおこなった。

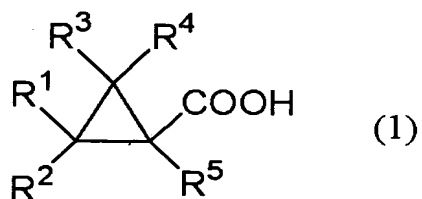
この反応混合物をガスクロマトグラフィーで分析したところ、 3 - (2 - プロピニル) - 2 - メチル - 4 - オキソ - 2 - シクロペンテニル 2 , 2 - ジメチル - 3 - (2 - メチル - 1 - プロペニル) シクロプロパンカルボキシレートの収率は、原料アルコールに対し 5 8 % (選択率 7 9 %) であった。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 シクロプロパンカルボン酸エステル類の製造法を提供すること。

【解決手段】 一般式 (1)



で示されるシクロプロパンカルボン酸類と一般式 (2)



で示されるモノヒドロキシ化合物とを周期表 4 族元素化合物存在下に反応させることを特徴とするシクロプロパンカルボン酸エステル類の製造法。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002093]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
氏 名 住友化学工業株式会社